

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260922

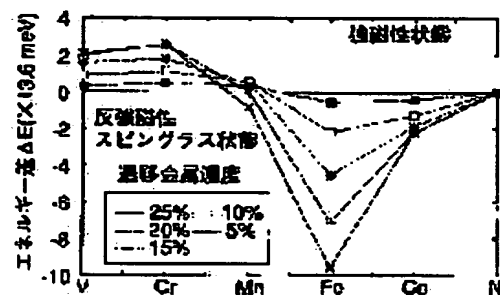
(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl. H01F 10/18  
C30B 29/38(21)Application number : 2001-059303 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP(22)Date of filing : 02.03.2001 (72)Inventor : YOSHIDA HIROSHI  
SATO KAZUNORI(54) FERROMAGNETIC III-V GROUP NITRIDE AND METHOD FOR ADJUSTING ITS  
FERROMAGNETIC CHARACTERISTIC

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ferromagnetic III-V group nitride which can be obtained by using a III-V group nitride (GaN, AlN, InN, and BN) that is transmissive to light, as well as a method for adjusting the ferromagnetic III-V group nitride by which its ferromagnetic characteristic can be adjusted.

**SOLUTION:** The III group elements of a III-V group nitride are displaced by at least one kind of transition metals which is selected from a group consisting of V, Cr and Mn, and a mixed crystal is formed as a result. Its ferromagnetic characteristic is adjusted by adding other anti-ferromagnetic transition metals such as Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, or Ru, etc., adding a dopant, or adjusting the concentration of the transition metals.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

55

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-260922

(P2002-260922A)

(43)公開日 平成14年9月13日(2002.9.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 F 10/18

H 0 1 F 10/18

4 G 0 7 7

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

D 5 E 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願2001-59303(P2001-59303)

(22)出願日

平成13年3月2日(2001.3.2)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 吉田 博

兵庫県川西市大和東2丁目82番4号

(72)発明者 佐藤 和則

大阪府箕面市牧落5丁目2番36号 第1福和荘A-12

(74)代理人 100108671

弁理士 西 義之

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE15 DA05 EB01 ED06 HA20

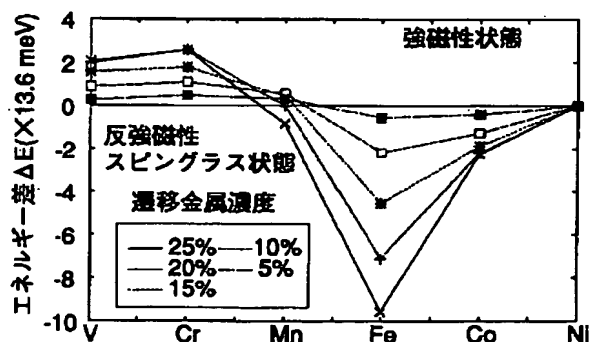
5E049 AA01 AA04 AA07 AA09 BA06

(54)【発明の名称】 強磁性 I I I - V 族系窒化物及びその強磁性特性の調整方法

(57)【要約】

【課題】 光を透過する I I I - V 族系窒化物 (GaN, AlN, InN, BN) を用いて強磁性が得られる強磁性 I I I - V 族系窒化物の提供、およびその強磁性特性を調整することができる強磁性 I I I - V 族系窒化物の強磁性特性を調整する方法を提供する。

【解決手段】 V, Cr, または Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属が I I I - V 族系窒化物の I I I 族元素を置換して混晶を形成する。そして、Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, または Ru などその他の反強磁性の遷移金属の添加、ドーパントの添加などやこれらの遷移金属の濃度の調整、により強磁性特性を調整する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 GaN, AlN, InN, または BN よりなる群から選ばれる III-V 族系窒化物において、V, Cr, または Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属が III 族元素を置換して混晶を形成してなることを特徴とする単結晶強磁性-V 族系窒化物。

【請求項 2】 さらに、Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, または Ru よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のその他の遷移金属が混晶を形成してなることを特徴とする請求項 1 記載の強磁性 III-V 族系窒化物。

【請求項 3】 n 型ドーパントまたは p 型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされてなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の強磁性 III-V 族系窒化物。

【請求項 4】 GaN, AlN, InN, または BN よりなる群から選ばれる III-V 族系窒化物に、(1) V, Cr, または Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素 (2) 前記 (1) の遷移金属元素、および Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, または Ru よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のその他の遷移金属元素、または (3) 前記 (1) または (2) の遷移金属元素と、n 型ドーパントまたは p 型ドーパントの少なくとも一方、のいずれかを添加し、前記 (1)、(2)、または (3) の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とする強磁性 III-V 族系窒化物の強磁性特性の調整方法。

【請求項 5】 GaN, AlN, InN, または BN よりなる群から選ばれる III-V 族系窒化物に、(1) V, Cr, または Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素 (2) 前記 (1) の遷移金属元素、および Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, または Ru よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のその他の遷移金属元素、のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とする強磁性 III-V 族系窒化物の強磁性特性の調整方法。

【請求項 6】 前記 (2) の遷移金属元素を混晶させ、強磁性のエネルギー状態を調整するとともに、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させることにより、強磁性状態を安定化させることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の調整方法。

【請求項 7】 前記 (2) の遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁気的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の調整方法。

【請求項 8】 前記 (2) の遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁気的相互作用の大きさと符号を制御するとともに、該金属元素の混晶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する強

磁性 III-V 族系窒化物とすることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の調整方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光を透過する III-V 族系窒化物において強磁性特性を実現させた単結晶の強磁性 III-V 族系窒化物および該化合物の強磁性特性の調整方法に関する。

## 【0002】

10 【従来の技術】光を透過しながら高い強磁性特性を有する単結晶の強磁性薄膜が得られれば、大量の情報伝達に必要な光アイソレータや光による高密度磁気記録が可能になり、将来の大量情報伝達に必要な電子磁気材料を作製することができる。そのため、光を透過し、かつ強磁性を有する材料が望まれている。

20 【0003】III-V 族系窒化物は、そのバンドギャップ (Eg) が大きく [GaN (Eg=3.3eV), AlN (Eg=6.4eV), BN (Eg=6.4eV)]、赤色から紫外の波長の光でも透過するという性質を有すると共に、そのエキシトンの結合エネルギーが大きく、この材料で強磁性が得られればコヒーレントなスピン状態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製のために大きな発展が期待される。

【0004】しかし、従来は、III-V 族系窒化物に遷移金属をドーブした強磁性状態の例はなく、室温以上の高い強磁性転移温度 (キュリー点) をもつ III-V 族系窒化物の強磁性状態の実現は報告されていない。

## 【0005】

30 【発明が解決しようとする課題】前述のように、III-V 族系窒化物を用いて安定した強磁性特性が得られれば、その化合物をエキシトンの結合エネルギーが大きい III-V 族系窒化物からなる半導体レーザなどの発光素子と組み合わせて利用することができたり、磁気状態を反映した円偏光した光を発生させることができ、磁気光学効果を利用する磁気光学スピndeデバイス開発のために用途が非常に大きくなる。

40 【0006】さらに、前述のような光を照射し、磁化状態を変化させることにより、強磁性体メモリを構成する場合、強磁性転移温度 (キュリー温度) を光の照射により変化するような温度 (室温よりわずかに高い温度) に設定するなど、強磁性特性が所望の特性になるように作成する必要がある。

【0007】本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、光を透過する III-V 族系窒化物を用いて、強磁性が得られる強磁性 III-V 族系窒化物を提供することを目的とする。

【0008】本発明の他の目的は、強磁性 III-V 族系窒化物を作成するにあたり、例えば、強磁性転移温度などの、その強磁性特性を調整することができる強磁性 III-V 族系窒化物の強磁性特性を調整する方法を提

供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光を透過する材料として特に適したワイドバンドギャップをもつ III-V 族系窒化物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を重ねた結果、V, Cr, Mn などの遷移金属元素は、非平衡結晶成長法により低温で Ga や Al の 25at% 程度を置き換え（混晶化させ）ても十分に単結晶が得られること、V, Cr, Mn を III-V 族系窒化物半導体に混晶させると、電子状態の変化によりホールまたは電子をドーピングする（電子を増やしたり減らす）ことにより、強磁性が得られること、V, Cr, Mn などを III-V 族系窒化物に混晶させることにより、d 電子にホールを添加したのと同様の効果が得られることを見出し、V, Cr, Mn などの遷移金属元素を III-V 族系窒化物に混晶化させることにより、これらの金属単体を混晶させるだけで安定した強磁性状態にすることができることを見出した。

【0010】そして、本発明者らがさらに鋭意検討を重ねた結果、V, Cr, Mn などの遷移金属元素は、電子スピン  $s = 1, 3/2, 2$  をもつ高スピン状態となり、これらの遷移金属元素の濃度や混合割合を調整することにより、所望の磁気特性を有する単結晶性で、かつ、強磁性の III-V 族系窒化物が得られることを見出した。

【0011】すなわち、遷移金属元素の濃度を変化したり、これらの 2 種類以上の組合せや、その割合を変えた混晶にしたり、n 型および/または p 型のドーパントを添加したりすることにより、強磁性転移温度を可変し得ること、反強磁性や常磁性状態より強磁性状態を安定化させ得ること、その強磁性状態のエネルギー（例えば、僅かの差で反強磁性になるが、通常は強磁性状態を維持するエネルギー）を調整し得ること、遷移金属元素により最低透過波長が異なり、2 種類以上を選択的に混晶することにより、所望のフィルタ機能をもたせ得ること、を見出した。

【0012】本発明による強磁性 III-V 族系窒化物は、III-V 族系窒化物において、V, Cr, または Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属が III 族元素を置換して混晶を形成している。

【0013】ここに、III-V 族系窒化物とは、Ga, Al, In, または B を含む窒化物、具体例としては、GaN, AlN, InN, BN である。

【0014】この構成にすることにより、前述の遷移金属元素は Ga, Al や In などの III 族元素とイオン半径が比較的近く、非平衡結晶成長法により低温で 25at% 位まで置換してもウルツァイト型構造の単結晶を維持すると共に、その透明性を維持しながら、ウルツァイト型構造で強磁性の性質を呈する。

【0015】前記の遷移金属元素、および Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, または Ru よりなる群から選ばれる少なくとも

も 1 種の金属が含有されることにより、その金属元素の d 電子の状態がそれぞれ異なり、ホールまたは電子をドーピングするよりも直接的に強磁性特性が変化し、強磁性転移温度などの強磁性特性を調整することができる。

【0016】n 型ドーパントまたは p 型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされても、ドーパントは III-V 族系窒化物の母体に入るため、遷移金属元素間の影響のように直接的ではないが、III-V 族系窒化物に近い d 電子に作用して、ホールまたは電子が変動し、その強磁性特性を調整することができる。

【0017】本発明による III-V 族系窒化物の強磁性特性の調整方法は、GaN, AlN, InN, または BN よりなる群から選ばれる III-V 族系窒化物に、(1) V, Cr, または Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素 (2) 前記 (1) の遷移金属元素、および Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, または Ru よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のその他の遷移金属元素、または (3) 前記 (1) または (2) の遷移金属元素と、n 型ドーパントまたは p 型ドーパントの少なくとも一方、のいずれかを添加し、前記 (1)、(2)、または (3) の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

【0018】また、GaN, AlN, InN, または BN よりなる群から選ばれる III-V 族系窒化物に、(1) V, Cr, または Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素 (2) 前記 (1) の遷移金属元素、および Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, または Ru よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のその他の遷移金属元素、のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および/または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

【0019】また、前記 (2) に列記される金属元素を混晶させ、強磁性のエネルギーを調整すると共に、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させることにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0020】また、前記 (2) に列記される金属元素を混晶させ、遷移金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0021】さらに、前記 (2) に列記される金属元素を混晶させ、遷移金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御すると共に、遷移金属元素の混晶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有する強磁性 III-V 族系窒化物とすることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照しながら本発明

10

20

30

40

50

による強磁性 I I I-V 族系窒化物、およびその強磁性特性の調整方法について説明をする。本発明による強磁性 I I I-V 族系窒化物は、V, Cr, または Mn よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属が I I I-V 族系窒化物の I I I 族元素を置換して混晶を形成している。

【0023】前述のように、本発明者らは、I I I-V 族系窒化物を用いて強磁性材料を得るために鋭意検討を重ねた。その結果、の遷移金属元素は、反強磁性スピンガラス状態を示す Fe より 3d 電子が減ることにより、図 2 に、GaN における反強磁性スピンガラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差  $\Delta E$  が示されるように、いずれも、V, Cr, または Mn のみを単独で混晶させるだけで強磁性を示すことを見出した。

【0024】図 2 に示す混晶割合は、GaN の Ga に対して、5, 10, 15, 20, 25at% の例であるが、混晶割合としては、数%でも強磁性を示し、また、多くしても結晶性および透明性を害することがなく、1at% から 100at%、好ましくは 5at% ~ 25at% であれば、十分な強磁性を得やすい。この遷移金属元素は 1 種類である必要はなく、後述するように 2 種類以上を混晶（合金化）することができる。

【0025】このような遷移金属元素を含有する GaN 化合物の薄膜を成膜するためには、例えば、図 1 に概略を示すような MBE 装置を使用することができる。MBE 装置を用いて、 $1.33 \times 10^{-5}$  Pa 程度の超高真空を維持できるチャンバー 1 内の基板ホルダー 4 に、GaN 化合物を成長する、例えば、SiC やサファイアなどの基板 5 を設置し、ヒータ 7 により基板 5 を加熱できるようになっている。

【0026】そして、基板ホルダー 4 に保持される基板 5 と対向するように、成長する化合物を構成する元素の材料（ソース源）Ga を入れたセル 2a、V, Cr, Mn などの遷移金属元素を入れたセル（1 個しか示されていないが、2 種類以上を混晶させる場合は 2 個以上設けられている）2b、n 型ドーパントの Si, Ge や O などを入れたセル 2c、p 型ドーパントの Mg, Be や C を入れたセル 2d、ラジカルチン素 N を発生させる RF ラジカルセル 3a が設けられている。なお、Ga や遷移金属などの固体原料はこれらの金属の窒化物をセルに入れて加熱して原子状にすることもできる。

【0027】なお、固体（単体）を入れるセル 2a ~ 2d は、それぞれに加熱装置（図示されていない）が設けられ、加熱により固体ソースを原子状にして蒸発させられるようになっており、ラジカルセル 3a は、図に示されるように RF（高周波）コイル 8 により活性化させている。

【0028】この Ga、遷移金属元素および n 型ドーパント材料としては、純度 99.99999% の固体ソースを原子状にし、また、N<sub>2</sub> または励起状態の N<sub>2</sub> は、N<sub>2</sub> 分子もしくは NH<sub>3</sub> を前述のラジカルセルにより活性化して使用する。

なお、Ga や遷移金属元素は分子ガスにマイクロ波領域の

電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

【0029】そして、GaN を成長させながら、n 型ドーパントの Si や O を流量  $1.33 \times 10^{-5}$  Pa で、さらに、p 型ドーパントである原子状 Mg, Be や C を  $6.65 \times 10^{-5}$  Pa で、また、例えば、V, Cr, または Mn の原子状遷移金属元素を  $1.33 \times 10^{-5}$  Pa で、同時に、基板 5 上に流しながら、350 ~ 800°C で成膜することにより、V, Cr, または Mn を混晶させた GaN 薄膜 6 を成長させることができる。以上の説明では、n 型ドーパントや p 型ドーパントをドーピングする例で説明しているが、前述の図 2 および後述する表 1 および表 2 の例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、V, Cr または Mn のみをドーピングした例である。

【0030】このようにして、V, Cr, または Mn を混晶させた GaN 薄膜は、図 2 に示されるように、V, Cr, または Mn が、反強磁性スピンガラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差  $\Delta E$  が、それぞれ、 $2.04 \times 13.6 \text{ meV}$ 、 $2.57 \times 13.6 \text{ meV}$ 、 $0.55 \times 13.6 \text{ meV}$  と大きく、強磁性を示していることが分かる。なお、図 2 のデータは、第一原理計算（原子番号を入力パラメータとしてシミュレーションする）によるデータであり、各遷移金属の濃度依存性を示してある。Fe, Co, Ni は反強磁性スピンガラスとなる。

【0031】この例では、GaN 化合物に遷移金属元素をドーピングしたが、GaN の Ga の一部が Al や B などの他の I I I 族元素と置換した I I I-V 族系窒化物では、バンドギャップの大きさが制御でき、しかも、GaN と同様の構造であり、バンドギャップが異なるのみであるので同じように強磁性の単結晶が得られる。

【0032】本発明の強磁性 GaN 系化合物によれば、Ga とイオン半径がほぼ同じの遷移金属元素を混晶させているため、Ga<sup>3+</sup> が遷移金属元素の V<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup> や Mn<sup>2+</sup> などと置換されて、ウルツァイト型構造を維持する。しかも、V, Cr, または Mn は、ホールが増加する電子構造になっており、図 2 に示されるように、このままの状態が強磁性状態で安定する。しかも、この強磁性 GaN は、後述する表 1 および表 2 にも示されるように、その磁気モーメントが大きく、 $2.94 \times 9.274 \text{ J/T}$  ( $2.94 \mu \text{ B}$  (ボーア磁子)) の磁気モーメントを持つ Cr 含有 GaN 系化合物が得られ、非常に磁性の強い強磁性磁石が得られる。なお、図 6 は、GaN 中の V の電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。また、図 7 は、GaN 中の Cr の電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。

【0033】次に、V, Cr, または Mn の濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べた。前述の 25at% 濃度の遷移金属元素を含有させたものの他に濃度が 5, 10, 15, 20at% のものを作製し、それぞれの磁気モーメント ( $\times 9.274 \text{ J/T}$ ) および強磁性転移温度（度 K）を調べた。磁

10

20

30

40

50

気モーメントおよび強磁性転移温度はSQUID (superconducting quantum interference device; 超伝導量子干渉素子) による帯磁率の測定から得られたものである。

【0034】その結果が表1および表2に示されている。表1および表2から、混晶割合が大きくなる（濃度が高い）ほど強磁性転移温度が上昇する傾向が見られ、\*

\* 混晶割合にほぼ比例して増加する。この関係を図3に示す。また、スピン間の強磁性的相互作用も遷移金属元素濃度の増加に伴って増大することが分かる。

【0035】

【表1】

| 遷移金属の種類 | 遷移金属の濃度 (at%) | 磁気モーメント ( $\mu_B$ ) | 強磁性転移温度 (度 K) |
|---------|---------------|---------------------|---------------|
| V       | 5             | 1.05                | 90            |
| Cr      | 5             | 2.85                | 160           |
| Mn      | 5             | 4.00                | 110           |

【0036】

※ ※ 【表2】

| 遷移金属の種類 | 遷移金属の濃度 (at%) | 磁気モーメント ( $\mu_B$ ) | 強磁性転移温度 (度 K)  |
|---------|---------------|---------------------|----------------|
| V       | 25            | 1.88                | 690            |
| Cr      | 25            | 2.94                | 860            |
| Mn      | 25            | 3.96                | -280<br>(反強磁性) |

【0037】前述のように、V, Cr, またはMnは、電子スピン  $s = 1, 3/2, 2$  をもつ高スピン状態となり、この表1および表2、ならびに図3からも明らかなように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。なお、強磁性転移温度は、300度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。

【0038】さらに、本発明者らは、V, Cr, またはMnの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種以上混晶させることにより、ホールや電子の状態を調整できると共に、それぞれの磁気特性を併せもたせることができることを見出した。例えば、V, CrやMnとその他の反強磁性のFeを混晶させ、VとFe, CrとFe, MnとFeを合わせて25at%とし、 $V_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ のxを種々変化させた。その結果、図4に示されるように、強磁性転移温度を大きく変化させることができ、 $x=0.12$ で0度Kとすることができ、 $x=0\sim0.12$ の範囲を選定することにより、所望の強磁性転移温度に設定することができる。

【0039】また、CrやMnとFeを同様に合わせて25at%混晶させ、 $Cr_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ や $Mn_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ のxを種々変化させることができる。また、図示されていないが、磁気モーメントについても両者の混合割合に応じた磁気モーメントが得られる。

【0040】前述の各例は、V, Cr, またはMnの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種以上ドーピングすることにより、その強磁性特性を変化させたが、n型ドーパントまたはp型ドーパントをドーピングしても、同様にホールまたは電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。この場合、n

型ドーパントまたはp型ドーパントは、GaNの伝導帯や価電子帯に入り、その近くにある遷移金属元素のd電子に作用するため、必ずしもドーピングされたドーパントがそのまま全て作用することにはならないが、d電子に作用することにより、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。

【0041】例えば、n型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになり、V, CrやMnを混晶させながらn型ドーパントをドーピングすることは、前述のV, CrやMnにさらにFeを添加するのと同様の効果が得られ、Mnと共にp型ドーパントをドーピングすることは、前述のMnにCrを添加するのと同様の効果が得られる。

【0042】例えば、n型ドーパントまたはp型ドーパント（電子またはホール）のドーピングによる（反強磁性スピングラス状態の全エネルギー）－（強磁性状態の全エネルギー）＝ $\Delta E$ 、の変化が顕著であるCrをGaNに混晶させた例で、不純物をドーピングしたときの不純物濃度（at%）に対する $\Delta E$ の関係を図5に示す。

【0043】このように、ホールの導入により強磁性が安定化し、一方、電子ドーピングにより強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。V, Mnなどの遷移金属元素は、元々強磁性を示し、反強磁性スピングラス状態との間でこれほど大きな変化はないが、同様の強磁性状態を変化させることができ、強磁性転移温度を調整することができる。なお、このドーパントによる調整は、前述の遷移金属を混晶する調整と異なり、磁気モーメントそのものはGaNに混晶させた遷移金属の種類により定まる値を維持する。

【0044】n型ドーパントとしては、Si, Geもしくは0

を使用することができ、ドーピングの原料としては、これらの窒化物を使用することもできる。また、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以上であることが好ましい。例えば、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  程度にドーブすれば、前述の混晶割合の1~10%程度に相当する。また、p型ドーパントとしては、前述のようにMg, Be, またはCを用いることができる。この場合、p型ドーパントはドーピングしにくい、n型ドーパントを同時に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

【0045】本発明者らは、さらに鋭意検討を重ねた結果、III-V族系窒化物に混晶させる遷移金属がVかCrかMnかにより、その透過する最小の波長が異なり、V, Cr, またはMnの少なくとも1種とその他の遷移金属元素を1種類以上混晶することにより、その透過する光の最小波長を調整することができ、所望の波長以下の光をカットする光フィルタを形成することができることを見出した。

【0046】すなわち、所望の波長の光を透過させる強磁性のIII-V族系窒化物が得られる。V, Cr, またはMnを25at%GaNに混晶させたときの透過する光の最小波長は表3に示す通りになった。

【0047】

【表3】

| 遷移金属の種類  | 遷移金属の濃度 (at%) | 最小波長 (nm) |
|----------|---------------|-----------|
| GaN : V  | 25            | 400       |
| GaN : Cr | 25            | 390       |
| GaN : Mn | 25            | 380       |

すなわち、この例によれば、所望の波長の光に対して、透明な強磁性磁石を得ることができる。

【0048】以上のように、本発明によれば混晶される金属元素自身などにより導入されたホールまたは電子の運動エネルギーによって、全エネルギーを変化させることができ、その全エネルギーを低下させるように導入するホールまたは電子を調整しているため、強磁性状態を安定化させることができる。また、導入されるホールまたは電子によって金属原子間の磁氣的相互作用の大きさおよび符号が変化し、そのホールまたは電子によってこれらを制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

【0049】前述の例では、III-V族系窒化物の薄膜を成膜する方法として、MBE（分子線エピタキシー）装置を用いたが、MOCVD（有機金属化学気相成長）装置でも同様に成膜することができる。この場合、Ga, Alや遷移金属などの金属材料は、例えば、ジメチルガリウムやジメチルアルミニウムなどの有機金属化合物として、MOCVD装置内に導入する。このようなMBE法やMOCVD法などを用いれば、非平衡状態で成膜することができ、所望

の濃度で遷移金属元素などをドーピングすることができる。

【0050】成膜の成長法としては、これらの方法に限らず、Ga窒化物固体、Al窒化物固体、遷移金属元素金属の固体をターゲットとし、活性化したドーパントを基板上に吹きつけながら成膜するレーザアブレーション法でも薄膜を成膜することができる。

【0051】さらに、遷移金属元素やその酸化物を原料としてドーブする場合、ラジオ波、レーザ、X線、または電子線によって電子励起して原子状にするECRプラズマを用いることもできる。n型ドーパントやp型ドーパントでも同様にECRプラズマを用いることができる。このようなECRプラズマを用いることにより、原子状にして高濃度までドーブすることができるというメリットがある。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、III-V族系窒化物にV, Cr, またはMnの少なくとも1種を含有させるだけで、強磁性単結晶が得られるため、すでに実現しているn型およびp型の透明電極として使用されているZnOや透明伝導酸化物（TCO）、光ファイバと組み合わせることにより、量子コンピュータや大容量光磁気記録、また、可視光から紫外領域に亘る光エレクトロニクス材料として、高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の強磁性III-V族系窒化物薄膜を形成する装置の一例の説明図である。

【図2】V, Cr, Mnなどの遷移金属をGaNに混晶させたときの反強磁性スピンガラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 $\Delta E$ を示す図である。

【図3】GaNに混晶させる遷移金属の濃度を変えたときの強磁性転移温度の変化を示す図である。

【図4】2種類以上の遷移金属元素を混晶させたときのその割合による強磁性転移温度の変化の状態を説明する図である。

【図5】Crを例としたn型またはp型のドーパントを添加したときの磁性状態の変化を示す説明図である。

【図6】GaN中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示す図である。

【図7】GaN中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示す図である。

【符号の説明】

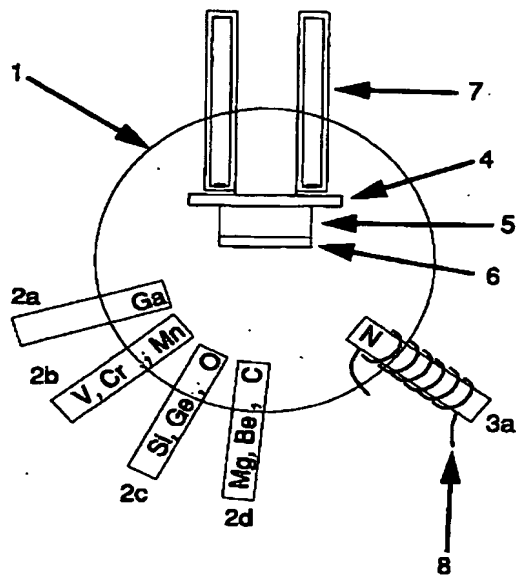
1 チャンバー

2, 3 セル

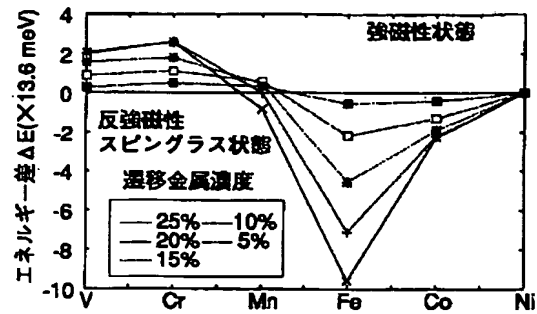
5 基板

6 V, Cr, またはMnを含有するGaN薄膜

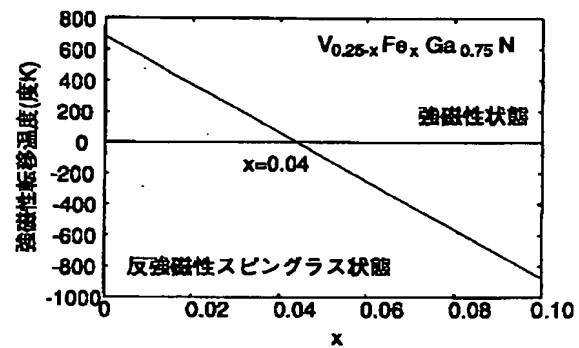
【図 1】



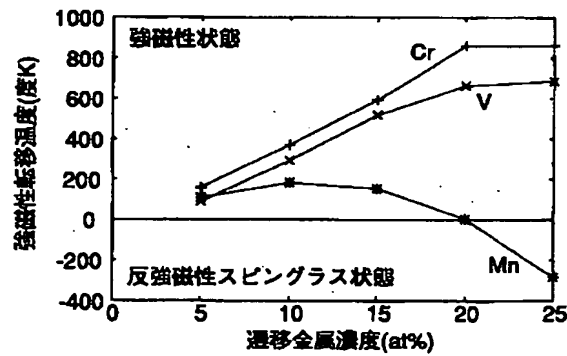
【図 2】



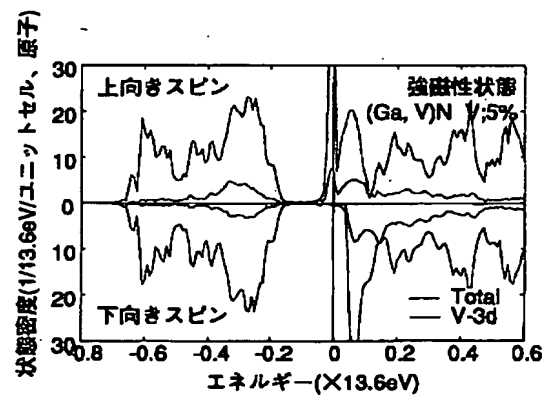
【図 4】



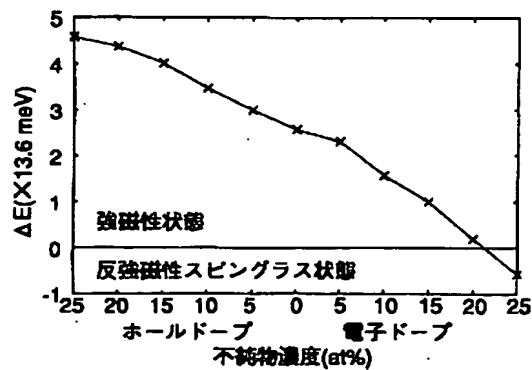
【図 3】



【図 6】

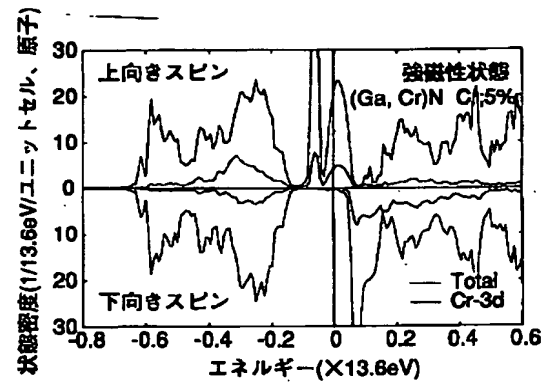


【図 5】





【図7】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第7部門第2区分  
【発行日】平成16年8月12日(2004.8.12)

【公開番号】特開2002-260922(P2002-260922A)  
【公開日】平成14年9月13日(2002.9.13)  
【出願番号】特願2001-59303(P2001-59303)  
【国際特許分類第7版】

H 0 1 F 10/18

C 3 0 B 29/38

【F I】

H 0 1 F 10/18

C 3 0 B 29/38

D

【手続補正書】  
【提出日】平成15年7月18日(2003.7.18)  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】請求項1  
【補正方法】変更  
【補正の内容】  
【請求項1】

G a N, A l N, I n N, またはB Nよりなる群から選ばれるI I I - V族系窒化物において、V, C r, またはM nよりなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がI I I族元素を置換して混晶を形成してなることを特徴とする単結晶強磁性I I I - V族系窒化物。